

TMW 99-18, 22, 23, 24  
US

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-135154  
(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl. H01L 21/285  
C23C 16/44  
H01L 21/205

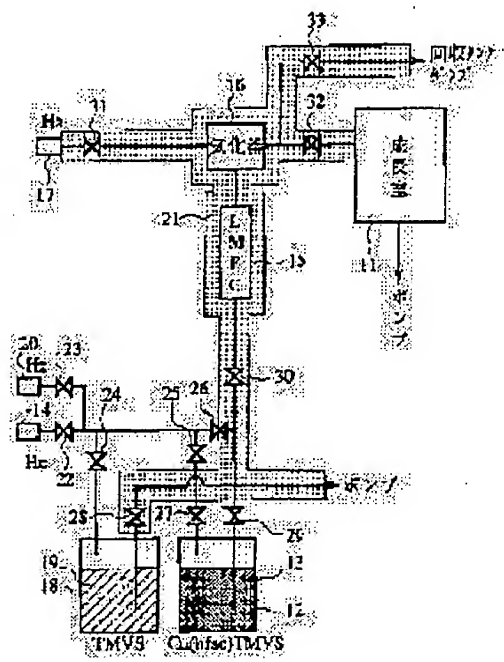
(21)Application number : 08-292565 (71)Applicant : FUJITSU LTD  
(22)Date of filing : 05.11.1996 (72)Inventor : OTSUKA NOBUYUKI

## (54) THIN-FILM CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove deposits between steps of the chemical vapor deposition on thin films, without removing a raw material feed system by feeding a liq. cleaning agent to this materials feed system between steps for growing a thin film on a substrate.

**SOLUTION:** In a growing chamber 11, a Cu film is grown. Before growing a Cu film on a semiconductor substrate, valves 23, 25, 26, 27, 29, 31, 33 are closed, and an He gas is fed from an He gas source 14 through a valve 22 into a cleaning agent pot 18, TMVS 19 is fed to a piping and valve connected to the valves 29, 30, LMFC 15, gasifier 16, growing chamber 11 and H gas feed source 17 and recovered in an SUS-made tank through a valve 33. In the recovered TMVS 19 Cu(hfac)<sub>2</sub>, deposited on the inner wall of the raw material feed system, dissolves Cu deposited on the inner wall is removed as particles or cluster by a physical action of the TMVS 19, i.e., flow cleaning.



## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-135154

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/285

H 0 1 L 21/285

C

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

C

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-292565

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(22) 出願日 平成8年(1996)11月5日

(72) 発明者 大塚 信幸

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柏谷 昭司 (外2名)

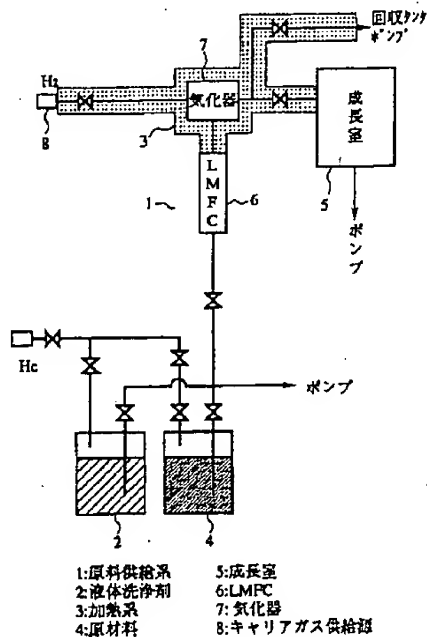
(54) 【発明の名称】 薄膜気相成長方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜気相成長方法に関し、薄膜を気相成長させる工程と工程の間に、原料供給系を取り外すことなく付着物を除去する。

【解決手段】 基板上へ薄膜を成長させる工程と工程の間に、原料供給系1へ液体洗浄剤2を供給する。

本発明の原理的構成の説明図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上へ薄膜を成長させる工程と工程の間に、原料供給系へ液体洗浄剤を供給することを特徴とする薄膜気相成長方法。

【請求項2】 上記原料供給系へ液体洗浄剤を供給する工程の他に、前記原料供給系に不活性なガスを供給する工程とを行うことを特徴とする請求項1記載の薄膜気相成長方法。

【請求項3】 基板上へ薄膜を成長させる工程と工程の間に、原料供給系へ酸系の洗浄剤を供給することを特徴とする薄膜気相成長方法。

【請求項4】 上記原料供給系へ酸系の洗浄剤を供給する工程の他に、前記原料供給系に液体洗浄剤を供給する工程とを行うことを特徴とする請求項3記載の薄膜気相成長方法。

【請求項5】 上記液体洗浄剤が、上記薄膜を成長させるための原材料を構成する物質であることを特徴とする請求項1、2、及び、4のいずれか1項に記載の薄膜気相成長方法。

【請求項6】 上記液体洗浄剤が、トリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、及び、トリメチルビニルシランとヘキサフルオロアセチルアセトネートとの混合物のいずれかであることを特徴とする請求項5記載の薄膜気相成長方法。

【請求項7】 上記液体洗浄剤が、有機溶剤であることを特徴とする請求項1、2、及び、4のいずれか1項に記載の薄膜気相成長方法。

【請求項8】 上記薄膜が、CuまたはCuの化合物であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の薄膜気相成長方法。

【請求項9】 上記薄膜を成長させるための原材料が、配位子で安定化された一価の銅βジケトン配位錯体であることを特徴とする請求項8記載の薄膜気相成長方法。

【請求項10】 上記配位子で安定化された一価の銅βジケトン配位錯体が、ヘキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン銅であることを特徴とする請求項9記載の薄膜気相成長方法。

【請求項11】 上記洗浄剤を供給しながら、上記原料供給系を加熱することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項に記載の薄膜気相成長方法。

【請求項12】 上記原料供給系を加熱する加熱温度が、上記原材料の反応生成物が気化する温度以上であることを特徴とする請求項11記載の薄膜気相成長方法。

【請求項13】 上記原料供給系を加熱する加熱温度が、上記原材料の反応生成物が分解する温度以下であることを特徴とする請求項10記載の薄膜気相成長方法。

【請求項14】 上記原料供給系を加熱する加熱温度が、80～150℃であることを特徴とする請求項11記載の薄膜気相成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜気相成長方法に関するものであり、特に、CVD法（化学気相成長法）を用いて高品質な配線層或いは電極等の金属膜を成長させる際の原料供給系の清浄化に特徴のある薄膜気相成長方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置の高集積化、或いは、高速化に伴って配線層の低抵抗化が要請されており、従来のAl配線層に替わるものとしてAlより抵抗率が小さく、且つ、エレクトロマイグレーション耐性がAlの約2倍であるCuの使用が検討されている。

【0003】このようなCuを成膜させる際には、微細化の進む将来の半導体装置のCu配線層の形成のために、段差被覆性（ステップ・カヴァレッジ）等の優れているCVD法が期待されており、そのために、配位子で安定化された一価の銅βジケトン配位錯体、例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン銅〔hexafluoroacetylacetonate-trimethylvinylsilane Cu: Cu(hfac)TMVS〕を前駆体（プリカーサ）として用いていた。

【0004】このCu(hfac)TMVSは、常温で液体であるので保管・管理が容易であり、且つ、液体の状態で流量制御することによって供給することによって成長速度をかせぐことができ、且つ、分解温度が200℃以下と低温であるため、低温成長可能になるという利点がある。

【0005】即ち、Cu(hfac)TMVSの常温における蒸気圧は0.1 Torr以下であり、ガスの状態である程度の量を供給するためには大掛かりな加熱機構が必要になるが、液体の状態で供給して気化器で気化させてガス状にすることによって大量の原料を安定して供給することができる。

## 【0006】図3参照

図3は、Cu薄膜を成長させるための従来のCVD装置の概略的構成の説明図であり、このCVD装置は、成長室41、気化器42、液体供給マスフローコントローラ(LMFC)43、及び、成長原料となるCu(hfac)TMVS44を収容した成長原料溜45等から構成される。

【0007】このCVD装置を用いてCu薄膜を成長させるためには、まず、Heガス供給源46からキャリアガス（加圧用ガス）としてのHeガスを成長原料溜45に供給することによって、Cu(hfac)TMVS44をLMFC43を介して気化器42に液体の状態で供給する。

【0008】次いで、50～70℃に加熱した気化器42においてCu(hfac)TMVS44を気化するとともに、H<sub>2</sub>ガス供給源47からキャリアガスとしての

H<sub>2</sub>ガスを供給して気化したCu(hfac)TMVSを成長室41に送り込み、半導体基板(図示せず)上にCu薄膜を成長させていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のCVD法によってCu薄膜を成長させた場合、2度目以降の成長工程においては表面モホロジの良好なCu薄膜が再現性良く得られないという問題がある。

【0010】これは、Cu(hfac)TMVSは低温成長が可能である反面、分解しやすく、且つ、蒸気圧も低いために、常温で固体のCu(hfac)<sub>2</sub>やCu等の分解生成物及び原料が配管等の原料供給系の内壁に付着し、この付着物が次の成長工程において、パーティクル或いはクラスター等として成長室に送り込まれてCu薄膜に混入し、膜質の劣化や膜厚の低下をもたらすためと考えられる。

【0011】また、この様な、付着物は、配管のつまり或いはバルブのつまり等の原料供給系のつまりの原因となり、特に、気化器42及びその近傍の配管において分解生成物の付着が多く見られた。

【0012】この様な分解生成物の付着の問題を解決するためには、配管等をはずしての交換作業が必要になり、スループットが低下するという問題が生ずるとともに、配管の内壁への吸着はパージ作業(除去作業)が困難であるため、原料の交換や配管取外しの際に、パージしきれなかった原料物質が外部に漏れ出すという危険性がある。

【0013】したがって、本発明は、薄膜を気相成長させる工程と工程の間に、原料供給系を取り外すことなく付着物を除去することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】図1は本発明の原理的構成の説明図であり、この図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。

図1参照

(1)本発明は、薄膜気相成長方法において、基板上へ薄膜を成長させる工程と工程の間に、原料供給系1へ液体洗浄剤2を供給することを特徴とする。

【0015】この様に、基板上へ薄膜を成長させる工程と工程の間に、配管、バルブ、LMFC6、及び、気化器7等から構成される原料供給系1へ液体洗浄剤2を供給することによって、原料供給系1の配管等を取り外すことなく原料供給系1の内壁に付着した原材料4の反応生成物、即ち、分解生成物を液体洗浄剤2に溶解することによって除去することができ、それによってスループットが向上するとともに、薄膜の膜質の劣化、及び、膜厚の低下を防止することができる。なお、液体洗浄剤2に溶解しない反応生成物は液体洗浄剤2の物理的作用、即ち、洗流洗浄によって除去される。

【0016】(2)また、本発明は、上記(1)におい

て、原料供給系1へ液体洗浄剤2を供給する工程の他に、原料供給系1に不活性なガスを供給する工程とを行うことを特徴とする。

【0017】この様に、原料供給系1にキャリアガス供給源8等からH<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、He、或いは、Ar等の反応生成物に対して不活性なガスを供給して、原料供給系1の内壁に付着した反応生成物を物理的に除去することによって、原料供給系1をさらに清浄化することができる。

【0018】(3)また、本発明は、薄膜気相成長方法において、基板上へ薄膜を成長させる工程と工程の間に、原料供給系1へ酸系の洗浄剤を供給することを特徴とする。

【0019】この様に、原料供給系1にHCl或いはClF<sub>3</sub>等の反応生成物と化学反応する酸系の洗浄剤を供給して、原料供給系1の内壁に付着した反応生成物を化学的及び物理的に除去することによって、原料供給系1を清浄化することができる。

【0020】(4)また、本発明は、上記(3)において、原料供給系1へ酸系の洗浄剤を供給する工程の他に、原料供給系1に液体洗浄剤2を供給する工程とを行うことを特徴とする。

【0021】この様に、原料供給系1に液体洗浄剤2を供給して、原料供給系1の内壁に付着した反応生成物を液体洗浄剤2に溶解することによって除去することによって、原料供給系1をさらに清浄化することができる。

【0022】(5)また、本発明は、上記(1)、(2)、及び、(4)のいずれかにおいて、液体洗浄剤2が薄膜を成長させるための原材料4を構成する物質であることを特徴とする。

【0023】この様に、液体洗浄剤2として薄膜を成長させるための原材料4を構成する物質を用いることにより、仮に、液体洗浄剤2が原料供給系1に残存しても、薄膜の成長に影響を与えることはない。

【0024】(6)また、本発明は、上記(5)において、液体洗浄剤2がトリメチルビニルシラン、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、及び、トリメチルビニルシランとヘキサフルオロアセチルアセトネートとの混合物のいずれかであることを特徴とする。

【0025】反応生成物が常温で固体のCu(hfac)<sub>2</sub>である場合には、トリメチルビニルシラン(TMVS)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート(hfac)、及び、TMVSとhfacとの混合物を用いることによって溶解除去することができる。

【0026】(7)また、本発明は、上記(1)、(2)、及び、(4)のいずれかにおいて、液体洗浄剤2が有機溶剤であることを特徴とする。

【0027】また、Cu(hfac)<sub>2</sub>はメチルアルコール、エチルアルコール、或いは、イソプロピルアルコール等のアルコール、アセトン、及び、ヘキサン等の有

機溶剤に溶解するので、反応生成物を除去するために、有機溶剤を用いても良い。

【0028】(8)また、本発明は、上記(1)乃至(7)のいずれかにおいて、薄膜がCuまたはCuの化合物であることを特徴とする。

【0029】(9)また、本発明は、上記(8)において、薄膜を成長させるための原材料4が、配位子で安定化された一価の銅βジケトン配位錯体であることを特徴とする。

【0030】(10)また、本発明は、上記(9)において、配位子で安定化された一価の銅βジケトン配位錯体が、ヘキサフルオロアセチルアセトネイトトリメチルビニルシラン銅であることを特徴とする。

【0031】この様に、Cu、或いは、Cu-Al合金の様なCu化合物を成長させる場合には、配位子で安定化された一価の銅βジケトン配位錯体、特に、ヘキサフルオロアセチルアセトネイトトリメチルビニルシラン銅を用いることによって、低抵抗率の配線層或いは電極を低温成長させることが可能になる。

【0032】(11)また、本発明は、上記(1)乃至(10)のいずれかにおいて、洗浄剤を供給しながら原料供給系1を加熱することを特徴とする。

【0033】この様に、原料供給系1をテープヒーター等の加熱系3を用いて加熱することによって、原料供給系1の内壁に付着した反応生成物は気化しやすくなるので、更に反応生成物の除去が容易になる。

【0034】(12)また、本発明は、上記(11)において、原料供給系1を加熱する加熱温度が、原材料4の反応生成物が気化する温度以上であることを特徴とする。

【0035】この様に、加熱温度を原材料4の反応生成物が気化する温度以上とすることによって、原料供給系1の内壁に付着した反応生成物は気化するので、反応生成物の除去が容易になる。

【0036】(13)また、本発明は、上記(11)において、原料供給系1を加熱する加熱温度が、原材料4の反応生成物が分解する温度以下であることを特徴とする。

【0037】この様に、加熱温度を原材料4の反応生成物が分解する温度以下とすることによって、Cu(hfac)<sub>2</sub>が分解することによって析出するCuが原料供給系1の内壁に再付着することがないので、反応生成物の除去が容易になる。

【0038】(14)また、本発明は、上記(11)において、原料供給系1を加熱する加熱温度が、80～150℃であることを特徴とする。

【0039】一般に気化器7の加熱温度は50～70℃に設定されているが、この気化器7及びその近傍の配管への反応生成物の付着が顕著に見られるので、加熱温度としては、それより高い80℃以上とすることが望まし

く、また、加熱温度を150℃以上とした場合には、原料供給系1に用いるバルブの耐熱性が問題になるので150℃以下が好適である。

【0040】

【発明の実施の形態】ここで、図2を参照して本発明の実施の形態を説明する。

図2参照

図2は、Cu薄膜を成長させるための本発明の実施の形態に用いるCVD装置の概略的構成の説明図であり、このCVD装置は、成長室11、成長原料となるCu(hfac)TMVS13を収容した成長原料溜12、Heガス供給源14、LMFC15、気化器16、及び、H<sub>2</sub>ガス供給源17で成長系が構成され、また、TMVS19を収容した洗浄剤溜18、Heガス供給源14、H<sub>2</sub>ガス供給源20、及び、回収タンク等によって洗浄系が構成され、各構成要素は配管及びバルブ22～33によって相互に接続されている。

【0041】また、配管、バルブ22～33、LMFC15、及び、気化器16等からなる原料供給系において、液体状のCu(hfac)TMVS13及び気化したCu(hfac)TMVSの流れる部分を中心としてテープヒーター21を巻き付けることによって所定温度への加熱を可能にする。

【0042】このCVD装置を用いてCu薄膜を成長させるためには、まず、バルブ23、24、26、28を閉とした状態で、Heガス供給源14からキャリアガスとしてのHeガスをバルブ22、25、27を介して成長原料溜12に供給することによって、Cu(hfac)TMVS13をバルブ29、30及びLMFC15を介して気化器16に液体の状態で供給する。

【0043】この場合、気化器16に供給されるCu(hfac)TMVSの量が0.01～10.0g/分、例えば、1.0g/分となるように、LMFC15でCu(hfac)TMVSの流量を制御する。

【0044】次いで、50～70℃、例えば、60℃に加熱した気化器16において供給されたCu(hfac)TMVS13を気化するとともに、H<sub>2</sub>ガス供給源17からバルブ31を介してキャリアガスとしてのH<sub>2</sub>ガスを供給して気化したCu(hfac)TMVSをバルブ32を介して成長室11に送り込む。

【0045】この成長室11において、例えば、半導体基板の温度を120～220℃、好適には160℃とし、成長室11の圧力を100～500mTorr、好適には200mTorrにした状態で20分程度成膜することによってCu薄膜を成長させる。

【0046】次いで、本発明の実施の形態の主要部である分解生成物の除去を行う。即ち、次の半導体基板上にCu薄膜を成長させる前に、洗浄系を用いて、配管、バルブ、LMFC15、及び、気化器16等からなる原料供給系の内壁等に付着したCuやCu(hfac)<sub>2</sub>等

の常温で固体の分解生成物の除去を行う。

【0047】まず、バルブ23、25、26、27、29、31、32を閉にした状態で、Heガス供給源14よりバルブ22を介してHeガスをTMVS19を収容した洗浄剤溜18に供給することによって、TMVS19をバルブ29、30、LMFC15、気化器16、成長室11及びH<sub>2</sub>ガス供給源17に繋がる配管及びバルブに液体の状態で供給し、バルブ33を介して、SUS（ステンレス）製回収タンクに回収する。

【0048】この場合、回収されたTMVS19には原料供給系の内壁に付着したCu(hfac)<sub>2</sub>が溶解すると共に、内壁に付着したCuはTMVS19の物理的作用、即ち、洗流洗浄によってパーティクル或いはクラスターとして除去される。

【0049】例えば、常温で、TMVS19を1.0 sccmで5分間供給して洗浄した場合、この洗浄工程を繰り返すことによって、5回目以降は、回収したTMVS19は無色の液体になり、清浄化が確認された。

【0050】また、テープヒーター21を用いて原料供給系を120℃に加熱した状態でTMVS19を1.0 sccmで5分間供給して洗浄した場合、洗浄工程を繰り返すことによって、3回目以降は、回収したTMVS19は無色の液体になり、加熱を行いながらの洗浄がより効果があることが確認された。

【0051】これは、120℃に原料供給系を加熱することにより、原料供給系の内壁に付着したCu(hfac)<sub>2</sub>が気化し、より除去されやすくなったためと考えられる。

【0052】この様に、本発明においては、原料供給系の配管等を取り外して洗浄する必要がないので、スルーブットが向上し、また、回収タンクに回収されたTMVS19に含まれるCu(hfac)<sub>2</sub>等は再精製することによって再利用することができ、環境を汚染することがなくなる。

【0053】また、TMVS19をバルブ29とバルブ30との間の配管系に供給し、ポンプによる真空引きとの繰り返しを5回行ったのち、Cu(hfac)TMVS13を収容した成長原料溜12の取外しを行った結果、原料の配管内壁への付着は見られなかったのに対して、真空引きだけでページを行ったのち成長原料溜12の取外しを行った場合には、多量の付着物が確認された。

【0054】したがって、この様なTMVS等による洗浄を行うことによって、原料の交換、或いは、配管の取外し作業の際に、原料が外部に漏れ出して環境を汚染することがない。なお、この場合も配管系をテープヒーター21によって加熱すると効果が高まる。

【0055】なお、本発明の実施の形態においては、洗浄剤として液体状のTMVS19を用いているが、TMVS19に限られるものではなく、TMVSと同様にC

u(hfac)TMVSを構成するhfacを用いても良いものであり、これらを用いた場合には、原料供給系の内部にTMVS或いはhfacが残存しても、TMVSもhfacのCu(hfac)TMVSの構成物質であるので、次のCu薄膜の成膜工程に影響を与えることはない。

【0056】また、TMVS或いはhfac以外に液体洗浄剤として、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール、アセトン、或いは、ヘキサン等の有機溶剤を用いても良く、Cu(hfac)<sub>2</sub>はこれらの有機溶剤に溶解するので、付着物を化学的に除去することができる。

【0057】なお、これらの有機溶剤、特に、アルコールを用いた場合には、アルコール中に水が不可避免的に混入し、アルコールが原料供給系に残存した場合には水の影響が問題になるので、有機溶剤のページを慎重に行う必要がある。

【0058】また、上記の様な液体洗浄剤を用いた洗浄の前或いは後に、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、He、Ar等のCu(hfac)<sub>2</sub>等に対して不活性なガスを用いた洗浄を合わせて行っても良い。

【0059】例えば、テープヒーター21によって原料供給系を120℃に加熱した状態で、バルブ22を閉にし、バルブ23、26を開にすることによって、Heガス供給源14とH<sub>2</sub>ガス供給源20を切り替えることによって、H<sub>2</sub>ガスを100~10000 sccm、例えば、5000 sccmで0.1~10分、例えば、1分流す工程を1~10回繰り返すことによって、原料供給系の内壁に付着或いは吸着した反応生成物を洗流洗浄によって物理的に除去することができ、洗浄効果がさらに高まる。

【0060】この場合、H<sub>2</sub>ガス供給源17からもH<sub>2</sub>ガスを流しても良いものであり、また、H<sub>2</sub>ガス以外に、N<sub>2</sub>、He、Ar等の不活性ガスを用いても良いものであり、Heガスを用いる場合には、H<sub>2</sub>ガス供給源20を設けることなく、Heガス供給源14をそのまま用いても良いものである。

【0061】また、テープヒーター21等の加熱系は原料供給系全体に設ける必要は必ずしもないものであり、LMFC15と成長室11との間、及び、H<sub>2</sub>ガス供給源17と成長室11との間の配管系に設けるだけでも良い。

【0062】また、洗浄剤として液体洗浄剤の代わりにHClやClF<sub>3</sub>等の酸系の反応ガスを用いても良く、その場合には、H<sub>2</sub>ガス供給源20を酸系反応ガス供給源に置き換えれば良い。

【0063】この酸系反応ガスを用いた場合には、原料供給系の内壁に付着したCu表面の酸化銅をエッチング除去することができるので、Cuの除去が容易になるとともに、Cu(hfac)<sub>2</sub>等の付着物は物理的に除去

することになるが、この酸系反応ガスの場合には単独で行っても良いし、或いは、TMVS等の液体洗浄剤による洗浄工程と合わせて行っても良い。

【0064】また、原料供給系の加熱温度は、 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の気化温度(約100℃)より高い120℃に設定しているが、120℃に限られるものではなく、気化温度以下でも良く、例えば、80~150℃、より好適には100~120℃の範囲であれば良い。

【0065】この場合、成膜工程における加熱温度が50~70℃である気化器17において、反応生成物の付着が顕著に見られるので、付着物を除去するためには、それより高い80℃以上にすることが望ましく、また、付着している $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の分解によるCuの再付着を防止するためには $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の分解温度である約200℃以下が望ましく、特に、バルブ22~33の耐熱性を考慮すると150℃以下が望ましい。

【0066】また、上記実施例においては、CVD-Cu層16を堆積させる際のプリカーサ(前駆体)として $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ を用いているが、 $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ に限られるものではなく、他のプリカーサ、例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトネイト銅[hexafluoroacetylacetonate-Cu: $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ]或いはヘキサフルオロアセチルアセトネイトアリルトリメチルシラン銅[ $\text{Cu}(\text{hfac})\text{ATMS}$ ]等を用いても良いものである。

【0067】さらに、薄膜導電層としては、Cu層以外に、Cu-Al合金等のCu化合物を用いても良いものであり、例えば、Cu-Al合金薄膜を成長させる場合には、ジメチルアルミハイドライド(DMAH)と $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ とを同時に供給すれば良い。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、第2回目以降の薄膜気相成長工程の前に、原料供給系を洗浄剤で洗浄しているので、原料供給系の配管等を取り外すことなく、再現性良く金属薄膜のCVD成長が可能になり、スループット及び安全性が向上し、半導体装置の高性能化及び集積度

の向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理的構成の説明図である。

【図2】本発明の実施の形態の概略的構成の説明図である。

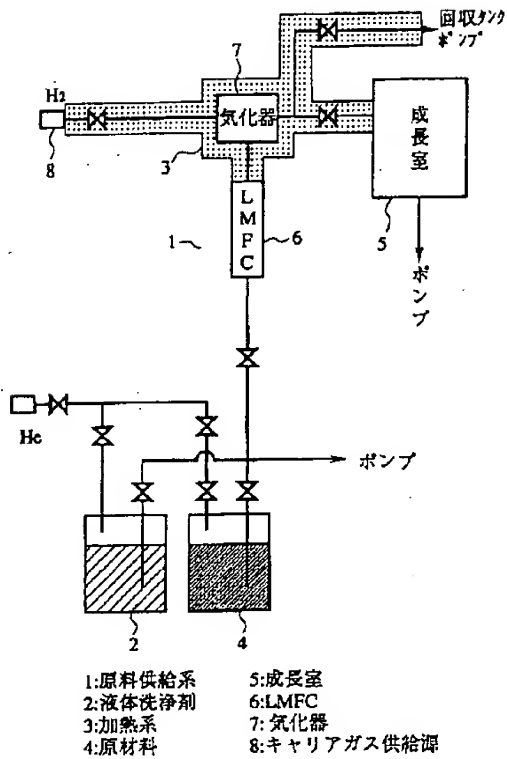
【図3】従来のCVD装置の概略的構成の説明図である。

【符号の説明】

- 1 原料供給系
- 2 液体洗浄剤
- 3 加熱系
- 4 原材料
- 5 成長室
- 6 LMFC
- 7 気化器
- 8 キャリアガス供給源
- 11 成長室
- 12 成長原料溜
- 13  $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$
- 14 Heガス供給源
- 15 LMFC
- 16 気化器
- 17  $\text{H}_2$ ガス供給源
- 18 洗浄剤溜
- 19 TMVS
- 20  $\text{H}_2$ ガス供給源
- 21 テープヒーター
- 22~33 バルブ
- 41 成長室
- 42 気化器
- 43 LMFC
- 44  $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$
- 45 成長原料溜
- 46 Heガス供給源
- 47  $\text{H}_2$ ガス供給源

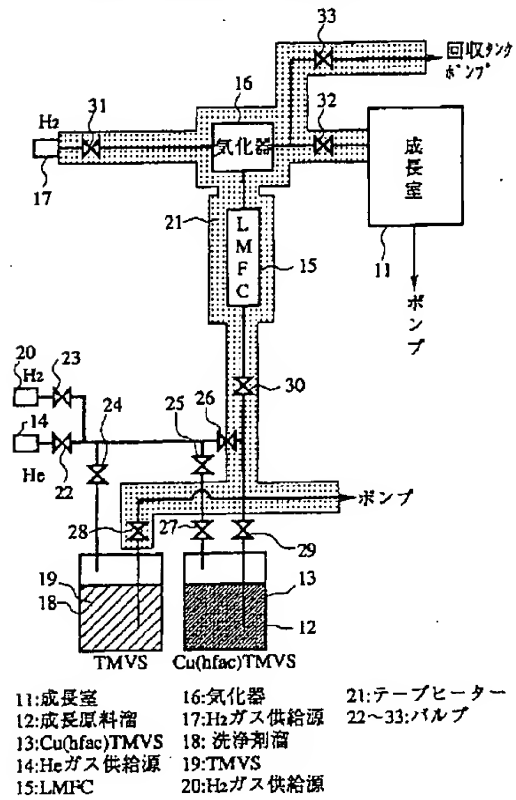
【図1】

本発明の原理的構成の説明図



【図2】

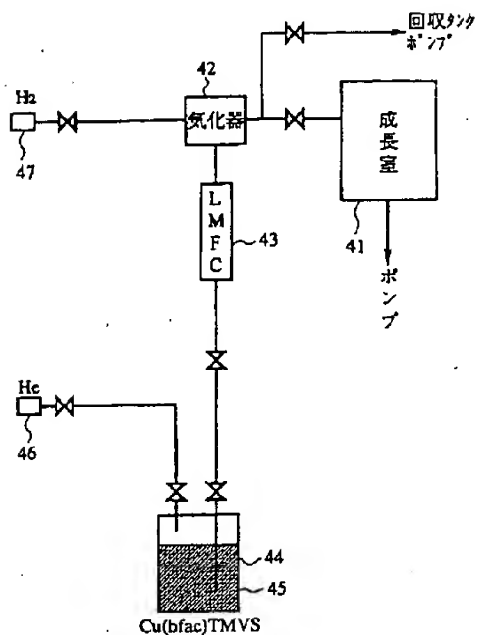
本発明の実施の形態の概略的構成の説明図





【図3】

従来のCVD装置の概略的構成の説明図



- |                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| 41:成長室          | 45:成長原料液                |
| 42:氮化器          | 46:Heガス供給源              |
| 43:LMFC         | 47:H <sub>2</sub> ガス供給源 |
| 44:Cu(bfac)TMVS |                         |